Beobachtungen über die Abhandlung des Herrn Robinet, die neue Analyse des Opiums betreffend,

vom

Herrn Robiquet.

(Vorgelesen in der königlichen Academie für Medicin am 1. October 1825. Uebersetzt aus dem Journal de chemie médicale etc. I. pag. 461. Von W. Brandes.*).

Die letzte Arbeit unsers jungen und thätigen Collegen hat uns so neue und auffallende Resultate geliefert, daß sie überall lebhafte Aufmerksamkeit erregt hat und daß ich insbesondere eifrigst gewünscht habe, alle gegebenen Haupt-Thatsachen bestätigen zu können. Durch einen doppelten Beweggrund fand ich mich für diese Untersuchung interessirt. Ich habe, wie allgemein bekannt, mehr als einmal über das Vorhandenseyn organischer Alkalien in den Vegetabilien einige Zweifel geäußert und habe die Ansicht aufgestellt, daß sie durch die Reaction alkalinischer Substanzen auf gewisse unmittelbare Stoffe und vorzüglich auf die, welche man den resinösen Stoff oder Resinoide nennt, gebildet würden. Ich fügte noch hinzu, daß die durch diesen Stoff erhaltene Alkalinität von der Verbindung einer gewissen Menge Ammoniaks herkomme, dessen Existenz ich

*) In Bezug auf die Abhandlung des Herrn Robinet, auf S. 1. u. f. w., mitgetheilt.

ich in allen den Vegetabilien erkannt hatte, welche organische Basen lieferten. Aus diesem Gesichtspuncte betrachtet, bestände die Wirkung des Kali's, des Kalk's, der Magnesia oder anderer analoger Körper darin, ein schon gebildetes Ammoniaksalz zu zersetzen und diese Base in einem schicklichen Verhältnisse mit dem schon erwähnten resinösen Stoffe zu verbinden. Ich hatte diese Meinung auf die Gegenwart des Stickstoffs in allen vegetabilischen Alkalien gegründet und, indem ich das Morphium zum Vorbilde nahm, selbst zu beweisen gesucht, daß ihre Sättigungs-Capacität genau dieselbe sey, als diejenige, welche der Proportion des Ammoniaks zukommt, die der Stickstoff-Gehalt geben würde. Ich stützte mich hierbei noch darauf, daß man niemals direct dahin gelangt sey, weder die organischen Basen, noch die natürlichen Verbindungen derselben aus den Pflanzentheilen ausziehen zu können. Diese Meinung wurde heftig bestritten und von den Herrn Pelletier und Dumas behauptet, daß der Stickstoff, welcher sich freilich in allen organischen Basen fände, nicht als die wesentliche Ursache der Alkalinität derselben betrachtet werden könnte *), weil die Menge des Ammoniaks, welche durch das Verhältniß des in jeder dieser Basen enthaltenen Stickstoffs repräsentirt würde, mit der Sättigungs-Capacität derselben in keinem Verhältniß stehe. Es würde demnach jetzt zu wissen übrig bleiben, ob der eine Theil des Stickstoffs ursprünglich der alkalinischen resinösen Substanz und der andere dem verbundenen Ammoniak zugehöre? Wie dem auch sey, mein jetziger Zweck ist keineswegs, mich mit diesem Theile der Frage zu beschäftigen; ich werde nur meine Zweifel über die vom Herrn Robinet direct erhaltene Ausziehung vortragen. Es würde vielleicht passender gewesen seyn, die Bekanntmachung des zweiten Theils seiner Abhandlung

*) Vergl. Gevers frühere Arbeiten über diesen Gegenstand, ferner Lindbergson u. a. S. B. XIII. dieser Zeitschrift. Br.

lung zu erwarten; allein das, was wir davon kennen, wird, wenn ich nicht irre, vereint mit den Versuchen, die ich meiner Seits habe anstellen können, hinreichen, meinen Beobachtungen einen reellen Character von Wahrscheinlichkeit zu geben.

In einem Zeitpuncte, wo ich den Versuchen einige Muße widmen konnte, habe ich es versucht, das natürliche Salz des Chinins, welches man in der China annimmt, direct aus dieser auszuziehen; welchen Fleiß ich aber auch anwandte und welche Abänderung ich auch in diesem Processe vorgenommen habe, so gelangte ich doch nicht dahin, etwas zu erhalten, was mit dem gesuchten Producte Aehnlichkeit gehabt hätte. Aus diesen negativen Resultaten kann man ohne Zweifel keinen Schluß ziehen, allein dies wird mir nichts destoweniger die Idee nehmen: daß die organischen Alkalien, wenn man annimmt, daß sie wirklich schon in den Pflanzen präexistiren, darin wahrscheinlich nicht mit den gewöhnlichen Säuren verbunden sind, sondern vielmehr mit eigenthümlichen Substanzen, welche fähig sind, die Wirkung der Säuren zu übernehmen, wie der Farbestoff oder andere analoge, und überdies erlaubt die geringe Affinität dieser Basen zu den Säuren die Annahme, daß letztere sich vorzugsweise mit den Alkalien und Erden, welche sich gewöhnlich in den Vegetabilien finden, verbinden. Ich hatte noch diese Ueberzeugung, als Herr Robinet uns anzeigte, daß er durch Hülfe eines neuen Mittels der Analyse, welches er den Chemikern bekannt machen wollte, dahin gelangt wäre, das natürliche Salz des Morphiums von allen anderen im Opium enthaltenen Producten zu isoliren. Von da an sah ich das Problem als gelöst und war einer der ersten, um den Erfolg der Arbeit unsers jungen und würdigen Mitbruders meinen Beifall zu geben; aber wer weiß nicht, wie viel es kostet, sich von lange für wahr gehaltenen Ideen loszumachen. So ganz über die durch den Herrn Robinet erhaltenen Resultate nachdenkend, fand ich

 mich

mich wider meinen Willen zu einer Art Ungläubigkeit hingezogen, welche mich veranlaßte, die erste Gelegenheit, welche sich mir darbieten könnte, zu benutzen, um mich zu versichern, ob ich entschieden meine Art zu beobachten aufgeben müßte.

Sobald als Herr Robinet uns die Anwendung der neutralen Salze als eins der besten Mittel bezeichnet hatte, zu welchem man seine Zuflucht nehmen könnte, um die löslichsten Substanzen von den minder löslichen zu trennen, dachte ich daran, bei der Ausziehung des Morphiums dasselbe anzuwenden. Ich macerirte ein Kilogramm Opium in einer hinreichenden Menge Wassers, und nachdem alle vereinigte Lösungen bis zu ungefähr 7° zurückgeführt waren, setzte ich gepulvertes Kochsalz hinzu und rührte die Flüssigkeit bis zu ihrer völligen Sättigung um. Nach kurzer Zeit sah ich eine pechähnliche schwärzliche Materie, die sich in großer Menge präcipitirte und alle inneren Wände des Gefäßes überzog. Als die Wirkung völlig beendet war, filtrirte man die Flüssigkeit ab und erhitzte sie bis zum Kochen. Hierauf setzte ich eine gehörige Menge Ammoniak's hinzu, nahm sie vom Feuer und sammelte nach dem Erkalten den gebildeten Niederschlag; aber ich sah, daß die Menge desselben viel geringer war, als bei der gewöhnlichen Methode; ich glaubte fest, daß der so von aller färbenden Materie gereinigte Niederschlag nichts anders als reines Morphium seyn würde. Aber meine Hoffnungen waren nach der ersten Behandlung mit Alkohol ganz verschwunden und ich erhielt kaum 4 Grammen Morphium. Ich kehrte darauf zu der Opiumlösung zurück, die zuerst durch Kochsalz, darauf durch Ammoniak präcipitirt war; ich überzeugte mich, daß sie noch sehr merklich alkalinisch war und bemerkte zugleich, daß in der Flasche, in welcher sie sich befand, ein reichlicher körniger Niederschlag sich abgesetzt hatte, den ich für einen Stoff von vegetabilischer Natur erkannte, welcher aber keine Charactere des Morphiums besaß. In seinem

unge

ungereinigten Zustande hielt ich ihn anfangs für ein Meconat, weil er die Eigenthümlichkeit besaß, die selbst sehr verdünnten Eisenperoxydlösungen stark zu röthen. Aber erst nach seiner völligen Reinigung konnte ich seine wahre Natur bestimmen und erkennen, daß es ein Muriat von Morphium war. Es war unmöglich, von diesem Resultate mir Rechenschaft zu geben, ohne anzunehmen, daß die Hydrochlorsäure von dem Kochsalze herrühre, und ich sah keinen Grund, warum es bei den Versuchen des Herrn Robinet anders hätte seyn sollen. Indessen versichert uns dieser geschickte Chemiker, daß sein Codeat sich in Schwefelsäure ohne Aufbrausen auflöse, daß das Silber keine Trübung in der Solution dieses Salzes hervorbringe, und daß endlich die Codeinsäure die Eigenschaft besitze zu krystallisiren, eine Eigenschaft, die ich nach meiner ersten Arbeit über das Opium nicht bestätigen konnte, weil ich, nach Herrn Robinet, diese Säure nicht in dem Zustande ihrer größten Reinheit erhalten hatte. Diese Behauptungen konnten sich, als sichere, nicht mit meinen Beobachtungen vereinigen und ich enthalte mich jeder Entscheidung bis zur Zeit der Bekanntmachung des zweiten Theils der Arbeit des Herrn Robinet. Dieser Theil muß uns die vollständige Geschichte der Codeinsäure zeigen, welche vielleicht von Anfang an hätte gemacht werden müssen, weil darin die vollständige Grundlage des Gebäudes sich findet. Während ich also noch in Zweifel blieb, mußte ich mich zum Behuf meines Geschäftes mit der Bereitung des Codeats von Morphium befassen und ich empfand es sehr übel, das von Herrn Robinet befolgte Verfahren, um schneller zu gehen, zu verändern. Anstatt das Opium mit, durch Salz gesättigtem, Wasser zu maceriren, fügte ich, wie im vorhergehenden Fall, einer concentrirten Opium-Auflösung Kochsalz hinzu; darauf setzte ich nach der vom Verfasser empfohlenen Art die Arbeit fort; aber, anstatt weiter zu kommen, kam ich um Vieles zurück, und ungeachtet verschie-

schiedener Wiederauflösungen durch concentrirten Alkohol erhielt ich Auflösungen, die bis zur Syrupsconsistenz gebracht wurden, ohne Krystalle zu liefern. Immer gelangte ich nur mit vieler Mühe dahin, etwas des Codeates zu erhalten, welches mir alle äußeren Charactere des Salzes des Herrn Robiner zeigte und doch durch seine chemischen Eigenschaften wesentlich davon verschieden war: denn, mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, verbreitete es häufige, durchs Auge und durch den Geruch erkennbare Dämpfe von Salzsäure; seine wäßrige Lösung gab durch salpetersaures Silber einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag und, was sehr merkwürdig ist, das unreine Codeat besaß diese characteristische Eigenthümlichkeit nicht. Das salpetersaure Silber brachte darin eine leichte Trübung hervor, die sich bald darauf wieder aufhellte. Die Ursachen dieses besonderen Phänomens kenne ich nicht und werde vielleicht zu einer andern Zeit darauf zurückkommen; um aber den Gegenstand meiner jetzigen Arbeit nicht aus dem Auge zu verlieren, will ich bemerken, daß ich mich hiernach nicht geneigt finde, die Existenz des neuen Salzes des Herrn Robinet als hinlänglich bestätigt anzusehen: denn ich kann mir nicht einbilden, daß die geringe Veränderung, welche ich in seinem Verfahren vorgenommen habe, so große Unterschiede in den Resultaten hätte hervorbringen können, und glaube, daß man auch dieselben Zweifel über die Existenz des sauren Meconats von Natrum im Opium zu hegen Ursache haben wird. Dieses Alkali, welches man wohl nur selten in Vegetabilien findet, die nicht am Meeres-Ufer wachsen, rührt, aller Wahrscheinlichkeit nach, nur von dem Theile des Kochsalzes her, welcher seine Säure abgegeben hat, auf die Art, daß sich sowohl Muriat von Morphium als Meconat von Natron bilden mußte, woraus gegen die Meinung des Herrn Robinet und gegen meine eigne, aber übereinstimmend mit der von Sertürner zuerst aufgestellten Ansicht, zu folgern ist,

daß

daß das Morphium im Opium wirklich im Zustande des Meconats existire. Bei dieser Lage der Sachen und bis man positiv das Gegentheil gezeigt haben wird, finde ich mich durch die vorhergehenden Thatsachen berechtigt, vorläufig das Morphium-Codeat als ein wirkliches Muriat anzusehen.

Von Wahrheitsliebe beseelt, werden wir beide, davon bin ich überzeugt, in der aufrichtigen Darlegung unserer Ansichten nur eine neue Quelle gegenseitiger Hochachtung und gegenseitigen Wohlwollens finden.

Ich will diese kurze Notiz damit schließen, die Aufmerksamkeit auf eine Thatsache zu lenken, welche noch mehr beobachtet zu werden verdient. Ich meine die Schwierigkeit, welche man bei der Ausscheidung des Morphiums aus seiner salzsauren Verbindung erfährt. Man hat in der That beobachtet, daß das Ammoniak in geringem Uebermaaße bei der Wärme nur einen geringen Theil daraus absonderte, und man kann nicht annehmen, daß es durch dies flüchtige Alkali selbst in Auflösung erhalten würde: denn aus den eingeengten Flüssigkeiten erhielt ich durch Zusatz einer neuen Menge Ammoniaks einen Niederschlag von Morphium, und überdies enthielt der körnige Absatz, den ich als ein Muriat von Morphium bezeichnet habe, keine Spur von Ammoniak; es ist also kein Tripel-Salz. Es scheint demnach bis jetzt sehr schwierig, eine genügende Erklärung von dieser Erscheinung zu geben, und alles, was man über diesen Punct, als am wahrscheinlichsten, annehmen kann, wird die Bildung eines Submuriats seyn, welches folglich der Zersetzung mehr Widerstand bietet. Als gewiß ist aber anzunehmen, daß dieses Salz ein Muriat von Morphium sey, welches sich indessen wesentlich von dem unterscheidet, welches man direct erhält. Seine Krystallisation ist mehr körniger,

es

es ist viel schwerlöslicher im Wasser, und der Zusatz einer sehr geringen Menge Säure vermehrt besonders die Auflöslichkeit. Es wird also sehr wahrscheinlich, daß es ein basisches Salz bildet; aber, bevor dies auszusprechen ist, muß dieser Gegenstand noch sorgfältiger untersucht werden.

Neue Beobachtungen in Bezug auf meine Abhandlung über das Opium,

von

Robinet.

(Aus dem Journal de chimie médicale etc. T. I. p. 533. etc. 1825 übersetzt von W. Brandes.)

Wenn sich eine neue Idee entwickelt, so bietet sie ihrem Urheber tausend Gegenstände zu Untersuchungen dar; unter einer neuen Ansicht zeigt sie auf einmal die Thatsachen, welche man nach alten Theorien zu betrachten gewohnt war; sie bestätigt gewisse Facta, vernichtet andere oder verändert die Erklärung, die man davon gegeben hatte; sie nöthigt uns eine Menge von Arbeiten wieder von Neuem zu unternehmen, erfordert tausend neue Untersuchungen, eine beträchtliche Zeit und viel Talent! Alles dieses fehlte mir, ausgenommen die Idee.

Es sey mir erlaubt auf meine Ansicht zurückzukommen, um jetzt, da sich der Enthusiasmus gelegt hat, zu sehen, was von meinen Versuchen über die Anwendung